

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-024600

(43)Date of publication of application : 30.01.1996

(51)Int.Cl.

B01D 71/04

B01D 39/20

C03C 17/30

(21)Application number : 06-157773

(71)Applicant : TOKUYAMA CORP

(22)Date of filing : 11.07.1994

(72)Inventor : OMURA NOBUHIKO
SAKATA KANJI

(54) GLASS POROUS MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a glass porous membrane having higher separation performance by defining the concn. of a silylating agent residual group equal to or above a specific quantity.

CONSTITUTION: The introducing quantity (concn. of silylating agent residual group) of the silylating agent to the glass porous membrane is controlled to $\geq 0.60\text{mg/m}^2$, preferably $\geq 0.80\text{mg/m}^2$ more preferably $\geq 1.00\text{mg/m}^2$. In this way, the adsorption of a hydrophilic high polymer is prevented when filtering and the high permselectivity of an organic solvent from an organic solvent aq. solution is exhibited in pervaporation. As the material of the glass porous membrane to be used, a silicate glass, a borosilicate glass or the like is exemplified.

Particularly, a silicate glass having mesh structure, in which a part of silicon is replaced by Al, is suitably used. The silylating agent is an organic silicon compound capable of introducing an organic group (silyl group) having silicon atom by the reaction with a compound having active hydrogen such as a silanol group.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-24600

(43) 公開日 平成8年(1996)1月30日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	F I
B01D 71/04	9538-4D	
39/20	B	
C03C 17/30	Z	

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全17頁)

(21) 出願番号 特願平6-157773

(22) 出願日 平成6年(1994)7月11日

(71) 出願人 000003182

株式会社トクヤマ

山口県徳山市御影町1番1号

(72) 発明者 大村 信彦

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(72) 発明者 坂田 勸治

山口県徳山市御影町1番1号 株式会社トクヤマ内

(54) 【発明の名称】 ガラス多孔質膜

(57) 【要約】

【目的】 タンパク質や高分子電解質のように比較的親水性の高い物質の濾過の際の膜への吸着がほとんどなく、また有機溶剤水溶液からのパーバレーションによる有機溶剤の分離において、有機溶剤の高い選択透過性を示すガラス多孔質膜を提供する。

【構成】 シリル化剤残基の濃度が0.60mg/m²以上、好ましくは0.80mg/m²であるガラス多孔質膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】シリル化剤残基の濃度が 0.60 mg/m^2 以上であることを特徴とするガラス多孔質膜。

【請求項2】ガラス多孔質膜を塩基性物質と接触させ、次いでシリル化剤と接触させることを特徴とする請求項1のガラス多孔質膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、限外濾過、精密濾過などの濾過による分離、あるいは有機溶剤水溶液からの有機溶剤の分離などの分離技術に有用な新規なガラス多孔質膜に関する。

【0002】

【従来の技術】今日、分離技術は多様化しており、各種の目的に応じた分離方法が実用化されている。膜分離もその一つであり、精密濾過、限外濾過、逆浸透をはじめ、電気透析、拡散透析、ガス分離、パーバレーション（浸透気化）など多くの方法が用いられている。そこで用いられている膜の材料の多くは、酢酸セルローズ、ポリスルホン、スチレンージビニルベンゼン共重合体などの有機高分子である。しかし、有機高分子では耐熱性、耐薬品性、耐有機溶剤性などに限界があり、近年、無機材料を用いた膜の開発が盛んにおこなわれている。

【0003】無機材料を用いた膜の中でもガラス多孔質膜は、有機高分子では見られない狭い孔径分布を有することから、精密な濾過分離の分野で特に注目されている。しかし、ガラス多孔質膜は表面および内部にシラノール基（ Si-OH ）を有することから、分離しようとする対象物がタンパク質や高分子電解質のように比較的親水性の強い物質の場合、ガラス多孔質膜のシラノール基との静電的相互作用のためにガラス多孔質膜に吸着することが多い。その対策として、ガラス多孔質膜をシリル化剤で処理してシラノール基を化学変換してその影響を軽減する試みが第20回機能材料と利用に関するフォーラム講演要旨集p80（1993）に紹介されているが、十分な効果が得られているとは言えない。

【0004】またガラス多孔質膜をシリル化剤で処理することにより疎水性とし、エタノール／水混合液から浸透気化法によってエタノールを選択的に透過させる試みが膜（MEMBRANE）、13（3）、171～176（1988）に紹介されているが、エタノールの選択透過性は低く、十分な効果が得られていない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記したようにガラス多孔質膜をシリル化剤で処理して分離膜として使う試みは多くされている。しかしながら、ガラス多孔質膜のシラノール基の濃度は低く、ガラス多孔質膜をシリル化剤で処理しても十分な量のシリル化剤がガラス多孔質膜に導入されず、意図する効果が得られていない。本発明

は、従来技術では達成しえない分離性能を有するガラス多孔質膜を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題に鑑み、より分離性能の高いガラス多孔質膜を得るために鋭意研究を重ねた。その結果、ガラス多孔質膜へのシリル化剤の導入量（以下、シリル化剤残基の濃度と呼ぶ）を 0.60 mg/m^2 以上にした時、濾過の際に親水性高分子の吸着を防ぎ、またパーバレーションにおいては有機溶剤水溶液から高い有機溶剤選択透過性を発現することを見出した。

【0007】即ち、本発明は、シリル化剤残基の濃度が 0.60 mg/m^2 以上であることを特徴とするガラス多孔質膜である。

【0008】本発明に用いるガラス多孔質膜の材質は、ケイ酸系ガラス、即ち、酸化ケイ素（ SiO_2 ）の網目状構造の中に網目修飾体あるいは網目修飾イオンといわれる Na 、 K 、 Li 、 Cs などのアルカリ金属や Ca 、 Mg 、 Ba 、 Be などのアルカリ土類金属が部分的に入っているもの、ホウケイ酸系ガラス、即ち、ケイ酸系ガラスの酸化ケイ素の一部が B 、 P 、 Ge 、 As 、 V などの酸化物に置き代わり網目構造を形成しているもの、あるいは酸化ケイ素の網目状構造の一部が Al 、 Ti 、 Zr などの遷移金属元素の酸化物に置き代わり網目構造を形成しているものなどがあげられる。特に、ケイ酸系ガラス、ケイ酸系ガラスの酸化ケイ素の一部が Al で置き代わり網目構造を形成している $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AO}$ （ AO はアルカリ金属の酸化物あるいはアルカリ土類金属の酸化物）系ガラスが好適である。

【0009】本発明においてガラス多孔質膜の製造方法は、特に制限を受けず従来より知られている方法が使用できる。例えば、ホウケイ酸ガラスを熱処理して分相させ、酸処理して酸可溶成分、即ち、ホウ酸成分を溶出除去する方法、ガラス成分（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 CaO など）と水との水熱反応を利用して基盤上にガラス成分を析出させる水熱合成法、シリカなどのゾルを高温で焼成する方法、ガラスの微粉末を高温で圧縮成形する方法などを用いることができ、特にホウケイ酸ガラスの分相を利用する方法が好適である。

【0010】本発明におけるガラス多孔質膜の孔径は、特に制限を受けないが10オングストローム～10 μm のものが望ましく、その中でも20オングストロームから1 μm が好適である。本発明のガラス多孔質膜を有機溶剤水溶液からの有機溶剤の分離に使用する場合には、孔径は20～300オングストロームが好適であり、タンパク質や高分子電解質などの濾過分離に使用する場合には100～1500オングストロームが好適である。また、多孔質ガラス膜の細孔容積は、孔径に依存するため一概に言えないが、 0.2 ml/g 以上が望ましい。またガラス多孔質膜の膜厚も特に制限を受けないが、膜

厚が薄い方が分離に用いる際の透過物の透過流束が大きくなり有利である。しかし、あまり薄いと機械的強度が弱くなり実用的でない。そのため膜厚は、 $0.1\mu\text{m}\sim 1\text{mm}$ が望ましく、特に $1\mu\text{m}\sim 0.7\text{mm}$ が好適である。

【0011】本発明におけるガラス多孔質膜の形状は特に制限を受けない。例えば、平膜、中空管状膜、中空糸状膜などの形状が用いられる。その中で特に、中空管状膜、中空糸状膜が多く、膜面積を比較的小さなスペースで得ることができ、しかも、機械的強度も大きく好適である。また、ガラス多孔質膜単体で用いるのではなく、金属やセラミックのフィルターなどの支持体上にガラス多孔質膜が支持されている構造も機械的強度の面から有利であり好適である。

【0012】本発明におけるシリル化剤は、シラノール基など活性水素を有する化合物と反応し、ケイ素原子を有する有機基（以下、シリル基ともいう。）を導入できる有機ケイ素化合物をいう。具体的には、下記の一般式 R_nSiX_{4-n} (I)

(但し、 n は1～3の整数であり、 R は非加水分解性の有機基であり、 X は加水分解性基、水素原子またはハロゲン原子である。)

$R_3SiYSiR_3$ (II)

(但し、 R は非加水分解性の有機基であり、 Y は加水分解性基である。)

上記式(I)および(II)中、 R で示される非加水分解性の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基；ビニル基等のアルケニル基；フェニル基等のアリール基；ベンジル基等のアラルキル基；フルオロアルキル基、グリシジルオキシアルキル基、アクリロイルオキシアルキル基、メタクリロイルオキシアルキル基、アミノアルキル基、メルカプトアルキル基等の置換アルキル基等を挙げることができる。また、 X で示される一価の加水分解性基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基等のアルコキシ基；メチルカルボニルオキシ基、エチルカルボニルオキシ基等のアシロキシ基；アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、イミダゾリル基；アルキルスルフォネート基等を挙げることができる。さらに、上記式(II)中、 Y で示される二価の加水分解性基としては、イミノ基、ウレイレン基、スルホニルジオキシ基、オキシカルボニルアミノ基、オキシアルキルイミノ基等を挙げることができる。なお、上記式(I)および(II)において、一分子中に R が複数個含まれるときはそれぞれの R は同種の基であってもよく、また異種の基であってもよい。

【0013】上記式(I)で示されるシリル化剤を具体的に例示すると、例えば、トリメチルクロロシラン、トリメチルプロモシラン、トリメチルシリルメタンスル

フォネート、トリメチルシリルトリフルオロメタンスルフォネート、 N 、 N -ジエチルアミノトリメチルシラン、 N 、 N -ジメチルアミノトリメチルシラン、 N -トリメチルシリルイミダゾールなどのトリメチルシラン類；エチルジメチルクロロシラン、イソプロピルジメチルクロロシラン、トリエチルクロロシラン、トリイソプロピルクロロシラン、 t -ブチルジメチルクロロシラン、 t -ブチルジメチルシリルイミダゾール、アミルジメチルクロロシラン、オクタデシルジメチルクロロシランなどの長鎖アルキルシラン類；フェニルジメチルクロロシラン、ベンジルジメチルクロロシラン、ジフェニルメチルクロロシランなどの芳香族基含有シラン類；(トリフルオロメチル)ジメチルクロロシラン、(ペンタフルオロエチル)ジメチルクロロシラン、(ペンタフルオロエチル)ジ(トリフルオロメチル)クロロシランなどのフッ素含有シラン類；トリメチルシランなどのハイドロシラン類；ジメチルジエトキシシラン、ジ- t -ブチルジクロロシランなどの二官能性シラン類；メチルトリクロロシラン、エチルトリクロロシランなどの三官能性シラン類；ビニルトリクロロシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタアクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 γ -メルカプトプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤などを挙げることができる。

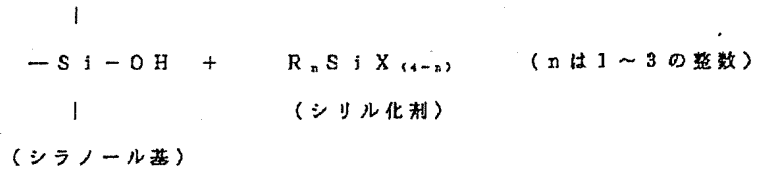
【0014】また、上記式(II)で示されるシリル化剤を具体的に例示すると、ヘキサメチルジシラザン、ビス(トリメチルシリル)サルフェート、 N 、 O -ビス(トリメチルシリル)カーバメート、ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)ウレア、ヘキサメチルシクロトリシラザンなど分子内に2個以上のケイ素原子を有する多価ケイ素シラン類も用いることができる。

【0015】これらのシリル化剤のなかでは、反応性が高いトリメチルシリル類や多価ケイ素シラン類、ガラス多孔質膜と反応させた後、ガラス多孔質膜の疎水性が著しく向上するフッ素含有シラン類が好適である。具体的には、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、(トリフルオロメチル)ジメチルクロロシランが特に好適である。

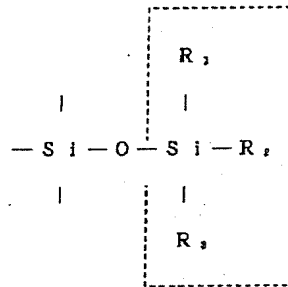
【0016】ガラス多孔質膜のシラノール基とシリル化剤は反応によって以下のようにシロキサン結合を生成するが、本発明においてシリル化剤残基とは、シラノール基とシリル化剤との反応によって生成した部分のうちシリル化剤由来の部分指す。例えば、前記式(I)で示されるシリル化剤を例に説明すると、以下の式において点線で囲んだ部分をシリル化剤残基という。

【0017】

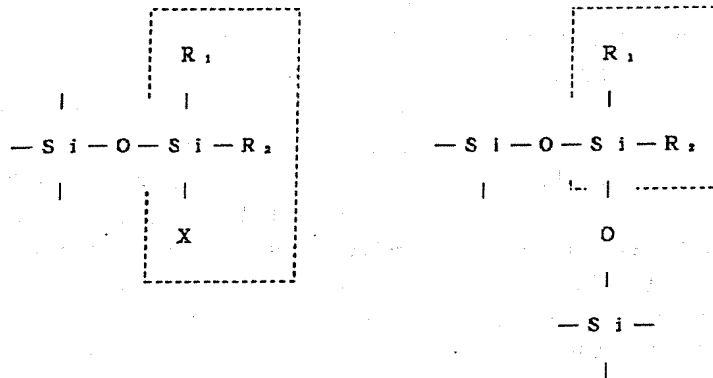
【化1】



$n = 3$ の場合



$n = 2$ の場合

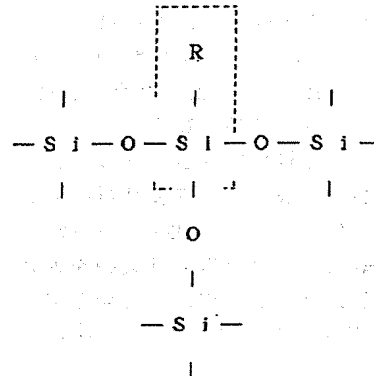
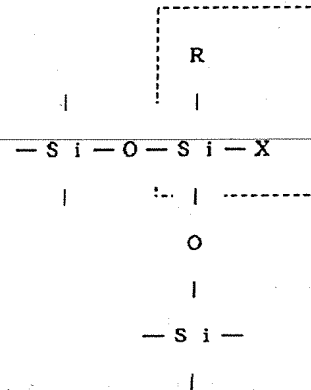
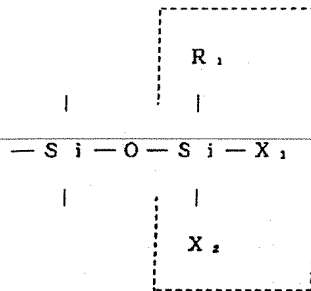


【0018】

【化2】

7
n = 1 の場合

8



【0019】例えば、トリメチルクロロシランとの反応の場合は、トリメチルシリル基がシリル化剤残基となる。またシリル化剤が二官能性の場合、官能基の1つのみがシラノール基と反応する場合と官能基の2つともシラノール基と反応する場合が考えられるが、シリル化剤残基はその両方を指す。同様にシリル化剤が三官能の場合は、官能基の1つのみがシラノール基と反応する場合、官能基の2つがシラノール基と反応する場合、官能基の3つ全部がシラノール基と反応する場合が考えられるが、シリル化剤残基はその3つ全てを指す。

【0020】本発明においてシリル化剤残基の濃度は、ガラス多孔質膜の単位表面積当たりのシリル化剤残基の重量(単位: mg/m^2)で表す。ガラス多孔質膜の表面積は水銀ポロシメーターで求めることができる。ガラス多孔質膜の比表面積は一般的には $10 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ である。ガラス多孔質膜の比表面積は後述するようなシリル化剤処理をおこなう前後でほとんど変化しないが、本発明においてガラス多孔質膜の表面積はシリル化剤処理後のシリル化剤残基が導入されたガラス多孔質膜の表面積である。

【0021】ガラス多孔質膜に結合したシリル化剤残基の重量を求める方法としては、IR、NMRによりシリ

ル化剤残基のスペクトルを同定し、シリル化剤残基の濃度が既知の試料より検量線を作成し計算する方法、熱重量分析により 500°C 付近まで昇温する際の重量変化をシリル化剤残基の重量とみなし濃度を計算する方法、元素分析により、例えば、炭素の割合からシリル化剤残基の重量を計算する方法、ガラス多孔質膜をシリル化剤で処理する際の前後の重量変化より求める方法などがあげられる。それらの中で得られる値の正確さ、操作の簡便さを考慮して、本発明では元素分析から求めた値を用いることとする。

【0022】本発明においてシリル化剤残基の濃度を正確に求めるためには、ガラス多孔質膜をシリル化剤で処理した後、未反応のシリル化剤の除去を十分おこなわなければならない。例えば、トリメチルクロロシラン(沸点 57°C)、ジメチルジクロロシラン(沸点 70°C)のようにシリル化剤の沸点が低い場合、 50°C 程度に加熱しながら真空ポンプで 1 mmHg 程度まで減圧することにより、未反応のシリル化剤は十分除去できる。しかしながら、 n -オクチルジメチルクロロシラン(沸点 222°C)、フェニルジメチルクロロシラン(沸点 192°C)のようにシリル化剤の沸点が高い場合、上記方法では十分シリル化剤を除去することは困難である。その場

合、シリル化剤で処理したガラス多孔質膜をベンゼンやトルエンなどシリル化剤を溶解する溶剤によるソックスレー抽出をおこなうことによって未反応のシリル化剤を十分に除去した後、用いたベンゼン、トルエンを50℃程度に加熱しながら真空ポンプで1mmHg程度まで減圧にすることにより除去し、こうして得た試料を分析することによって、正確なシリル化剤残基の濃度を求めることができる。

【0023】本発明においてシリル化剤残基の濃度は0.60mg/m²以上でなければならないが、シリル化剤残基の濃度が高いほど効果が大きく、0.80mg/m²以上であることが好ましく、さらに1.00mg/m²以上であることが好適である。

【0024】本発明においてガラス多孔質にシリル化剤残基を導入する方法については特に制限を受けない。例えば、シリル化剤の蒸気にガラス多孔質膜を晒す方法、シリル化剤を溶媒に溶かし、そのシリル化剤溶液にガラス多孔質膜を浸漬し加熱する方法などがあげられる。しかし、上記方法をそのままおこなっても本発明のシリル化剤残基の濃度が0.60mg/m²以上のガラス多孔質膜は得ることはできない。ガラス多孔質膜へのシリル化剤残基の導入は、ガラス多孔質膜のシラノール基とシリル化剤との反応であるが、一般にガラス多孔質膜のシラノール基の濃度は2×10⁻⁶モル/m²程度と言われている。このシラノール基濃度のガラス多孔質膜を例えば、トリメチルクロロシランとの反応によって全部のシ



塩基性物質

【0027】本発明における塩基性物質とは、Si-O-Si結合を加水分解してSi-OH基に変換する際の触媒となるものなら特に制限を受けない。例えば、NaOH、KOH、LiOH、CsOHなどアルカリ金属の水酸化物；Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、Ba(OH)₂などアルカリ土類金属の水酸化物；Na₂CO₃、NaHCO₃、K₂CO₃、KHCO₃、Cs₂CO₃などアルカリ金属の炭酸塩または炭酸水素塩；CaCO₃、MgCO₃、BaCO₃などアルカリ土類金属の炭酸塩；Fe(OH)₂、Fe(OH)₃、Cu(OH)₂、Cu(OH)₃、Zn(OH)₂など遷移金属の水酸化物や炭酸塩；Na₂O、K₂O、CaO、MgOなどのアルカリ金属およびアルカリ土類金属の酸化物；Al(OH)₃、B(OH)₃などのアルミニウム族金属の水酸化物；テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド、テトラエチルアンモニウムヒドロキサイドなどの4級アンモニウムの水酸化物；NH₃；(CH₃)₂NH₂、(CH₃)₃NH、(CH₃)₃N、トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアルキルアミン類；ピロリジン、ピペリジン、モルホリンなどの脂肪族環式アミン；アニリン、ピリジンなどの芳香族アミン；エチレンジアミン、ジエチレン

ラノール基にトリメチルシリル基((CH₃)₃Si-)をシリル化剤残基として導入したと仮定するとシリル化剤残基の濃度は0.146mg/m²となり、本発明でいう0.60mg/m²には達しない。また実際の反応では反応条件を厳しくしても全部のシラノール基と反応させることは困難である。シリル化剤残基の濃度を上げるために、トリメチルクロロシランなどのトリメチルシラン類よりシリル化剤残基の分子量の大きいシリル化剤、例えば、エチルジメチルクロロシランなどを用いるとその立体障害性などの理由によりシラノール基との反応性が低下し、結果としてシリル化剤残基の濃度はトリメチルシラン類との反応と比較して高くなることは少ない。

【0025】本発明のシリル化剤残基の濃度が0.60mg/m²以上であるガラス多孔質膜を得る方法の一つにガラス多孔質膜を塩基性物質と接触させ、次いでシリル化剤と接触させる方法がある。この方法は、ガラス多孔質膜のシラノール基濃度がそのままでは十分ではないため、以下に示すように塩基性物質と接触させてガラス多孔質膜のSi-O-Si結合を加水分解してSi-OH基に変換し、ガラス多孔質膜のシラノール基濃度を増加させた後、シリル化剤で処理し、シリル化剤残基の濃度が高いガラス多孔質膜を得ようというものである。

【0026】

【化3】

30 トリアミンなどの多価アミンなどがあげられる。また酢酸ナトリウム、プロピオン酸ナトリウムなどの有機酸の塩基性塩なども有効である。これら塩基性物質の中でも、塩基性の強さなどからアルカリ金属の水酸化物やNH₃、アルキルアミン類が好適であり、NaOH、KOH、NH₃、(CH₃)₃Nが特に好適である。

【0028】これら塩基性物質とガラス多孔質膜を接触させる方法は、特に制限を受けない。例えば、塩基性物質を水に溶解させ塩基性水溶液とし、ガラス多孔質膜をその水溶液中に浸漬し加熱する方法、NH₃や(CH₃)₃Nなど蒸気圧の高い塩基性物質の水溶液を加熱し、ガラス多孔質膜を塩基性物質と水の蒸気に晒す方法などがあげられる。塩基性物質を水に溶解させ塩基性水溶液とし、ガラス多孔質膜をその水溶液中に浸漬し加熱する方法の場合、塩基性物質の濃度は高いほど望ましく、具体的には、塩基性物質がNaOHなどの塩の場合は0.1規定以上が好適である。また塩基性物質がアミン類の場合1重量%以上が好適である。

【0029】塩基性物質と接触させたガラス多孔質膜は、次にシリル化剤と接触させてシリル化剤残基を導入するが、シリル化剤は水と反応するため、シリル化剤と

接触させる前に、ガラス多孔質膜から十分水を除去する必要がある。水を除去する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、加熱しながら真空ポンプで減圧にする方法があげられる。ガラス多孔質膜をシリル化剤と接触させる方法も公知の方法を用いることができる。例えば、シリル化剤をベンゼンやトルエンなどの溶剤に溶解しシリル化剤溶液とし、ガラス多孔質膜を浸漬する方法があげられる。この場合、反応温度は高い方がシリル化剤とガラス多孔質膜のシラノール基との反応が進行して好適である。具体的には例えば、トルエンを溶媒として用いる場合、50℃以上でおこなうことが好適である。反応時間は長い程反応が進行して好適である。少なくとも15分以上が望ましい。

【0030】また上記方法以外では、シリル化剤を減圧下、蒸気としてガラス多孔質膜に晒す方法などがあげられる。この場合、特に高い反応温度を必要としないが高い方が反応の進行が速く、40℃以上が好適である。

【0031】

【作用および効果】本発明の改良されたガラス多孔質膜は、従来のものと比較してシリル化剤残基の濃度が著しく高いため、タンパク質や高分子電解質のように比較的親水性の高い物質の濾過の際の膜への吸着がほとんどない。また本発明のガラス多孔質膜は有機溶剤水溶液からのパーバレーションによる有機溶剤の分離において、有機溶剤の高い選択透過性を示す。

【0032】本発明でいう改良されたガラス多孔質膜は、ガラス多孔質膜をそのままシリル化剤で処理したのでは得ることはできない。それは、一般的にガラス多孔質膜のシラノール基濃度が低いためである。そのため、あらかじめガラス多孔質膜を塩基性物質を接触させることによって、ガラス多孔質膜のSi-O-Si結合を加水分解しシラノール基濃度を高くした後、シリル化剤と接触させることにより、シリル化剤残基が0.60mg/m²以上のガラス多孔質膜を得ることができる。

【0033】

【実施例】以下、本発明の内容を具体的に実施例によって説明するが、本発明はこれらの実施例だけに制限されるものではない。

【0034】実施例1

SiO₂ 62.5%、B₂O₃ 25.0%、Na₂O 7.0%、Al₂O₃ 5.5%の成分からなる基礎ガラスより内径3mm、肉厚0.5mmの中空ガラス管を製作

し、これを加熱処理して分相させた後、2規定の塩酸に70℃で8時間浸漬して、水洗後乾燥し、中空のガラス多孔質管（以下、ガラス多孔質膜Aと呼ぶ）を得た。ガラス多孔質膜Aを水銀ポロシメーターで測定したところ、孔径300オングストローム、細孔容積0.794cm³/g、比表面積76m²/gであり、細孔分布は極めて狭いものであった。

【0035】ガラス多孔質膜Aを2規定のNaOH水溶液に浸漬し、80℃で5時間処理した。その後よく水洗して乾燥した。乾燥は、真空ポンプで1mmHgまで減圧にしながらか80℃で24時間保つことによりおこなった。

【0036】次いで金属ナトリウムを加えて24時間還流した後、蒸留したトルエン90部にトリメチルクロロシラン10部を加えた溶液に上記NaOH水溶液で処理したガラス多孔質膜を浸漬し55℃で72時間反応させた。その後、真空ポンプで1mmHgまで減圧にしながらか80℃で24時間保つことにより未反応のトリメチルクロロシランとトルエンを除去した。このガラス多孔質膜を水銀ポロシメーターで測定したところ、孔径300オングストローム、細孔容積0.780cm³、比表面積75m²/gであり、細孔分布は極めて狭いものであった。このガラス多孔質膜の元素分析をおこなったところ、C 4.44%、H 1.11%であった。この元素分析の炭素の割合と比表面積からシリル化剤残基の濃度を計算すると1.20mg/m²となった。

【0037】実施例2～8

ガラス多孔質膜Aと接触させる塩基性物質の種類と濃度、反応温度、反応時間のみを代えて、その他は実施例1と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃度を測定した。結果を表1に示した。

【0038】比較例1

ガラス多孔質膜Aを実施例1のようにNaOHと接触させることなく、その他は実施例1と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃度を測定した。シリル化剤残基の濃度は0.12mg/m²であった。

【0039】比較例2

ガラス多孔質膜Aを処理することなく、シリル化剤残基の濃度を測定した。シリル化剤残基の濃度は0.00mg/m²であった。

【0040】

【表1】

表 1

	塩基性物質		反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)
	種類	濃度 (規定)			
実施例 1	NaOH	2	80	5	1.20
実施例 2	KOH	3	80	8	1.21
実施例 3	NaOH	5	100	12	1.32
実施例 4	Ca(OH) ₂	1	100	12	0.89
実施例 5	Na ₂ CO ₃	5	100	12	1.01
実施例 6	TMAH	2	80	8	1.03
実施例 7	TEAH	2	80	5	1.08
実施例 8	酢酸ナトリウム	9	100	24	0.80
比較例 1	—	—	—	—	0.12

TMAH : テトラメチルアンモニウムヒドロキไซด์

TEAH : テトラエチルアンモニウムヒドロキไซด์

【0041】実施例 9

ガラス多孔質膜 A を 25 重量% NH₃ 水溶液に浸漬し、40℃で 10 時間処理した。その後よく水洗して乾燥した。乾燥は、真空ポンプで 1mmHg まで減圧にしながら 80℃で 24 時間保つことによりおこなった。

【0042】次いで金属ナトリウムを加えて 24 時間還流した後、蒸留したトルエン 90 部にトリメチルクロロシラン 10 部を加えた溶液に上記 NH₃ 水溶液で処理したガラス多孔質膜を浸漬し 55℃で 72 時間反応させた。その後、真空ポンプで 1mmHg まで減圧にしながら 80℃で 24 時間保つことにより未反応のトリメチル

クロロシランとトルエンを除去した。このガラス多孔質膜のシリル化剤残基の濃度は 1.33mg/m²であった。

【0043】実施例 10～15

ガラス多孔質膜 A と接触させるアミンの種類とアミン水溶液の濃度、反応温度、反応時間のみを代えて、その他は実施例 9 と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃度を測定した。結果を表 2 に示した。

【0044】

【表 2】

表 2

	アミン類		反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)
	種類	濃度 (wt %)			
実施例 9	NH ₃	25	40	10	1.33
実施例 10	NH ₃	10	40	10	1.23
実施例 11	メチルアミン	10	40	10	1.18
実施例 12	TMA	10	40	10	1.25
実施例 13	ピロリジン	5	50	12	1.06
実施例 14	ピリジン	3	80	24	1.10
実施例 15	EDA	8	80	24	1.12

TMA: トリメチルアミン

EDA: エチレンジアミン

【0045】実施例 16

実施例 1 のガラス多孔質膜 A を実施例 3 と同様に 5 規定の NaOH 水溶液に浸漬し、100℃で 12 時間処理した。その後よく水洗して乾燥した。乾燥は、真空ポンプで 1mmHg まで減圧にしながら 80℃で 24 時間保つことによりおこなった。

【0046】次いで金属ナトリウムを加えて 24 時間還流した後、蒸留したトルエン 90 部にトリメチルプロモシラン 10 部を加えた溶液に上記 NaOH 水溶液で処理したガラス多孔質膜を浸漬し 55℃で 72 時間反応させた。その後、シリル化剤で処理したガラス多孔質膜をソックスレー抽出器に入れ、トルエンを 111℃で 24 時間還流させることにより未反応のシリル化剤を除去した。さらに、真空ポンプで 1mmHg まで減圧にしながら 80℃で 24 時間保つことによりトルエンを除去し

た。このガラス多孔質膜を水銀ポロシメーターで測定したところ、孔径 300 オングストローム、細孔容積 0.780 cm³、比表面積 75 m²/g であり、細孔分布は極めて狭いものであった。このガラス多孔質膜の元素分析をおこなったところ、C 4.00%、H 1.00% であった。この元素分析の炭素の割合と比表面積からシリル化剤残基の濃度を計算すると 1.08 mg/m² となった。

【0047】実施例 17~24

ガラス多孔質膜 A と接触させるシリル化剤の種類と濃度、反応温度、反応時間のみを代えて、その他は実施例 16 と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃度を測定した。結果を表 3 に示した。

【0048】

【表 3】

表 9

	シリル化剤		反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)
	種類	濃度 (wt %)			
実施例 8	TMCS	10	55	72	1.32
実施例 16	TMBS	10	55	72	1.08
実施例 17	TMBS	10	75	96	1.18
実施例 18	HMDS	10	100	72	1.32
実施例 19	EDMCS	10	75	72	1.10
実施例 20	PDMCS	10	75	72	1.12
実施例 21	TFMDMS	5	55	72	1.25
実施例 22	DMDCS	3	70	72	1.11
実施例 23	MTCS	3	55	72	1.15
実施例 24	VTCS	3	55	72	1.13

TMCS : トリメチルクロロシラン

TMBS : トリメチルプロモシラン

HMDS : ヘキサメチルジシラザン

EDMCS : エチルジメチルクロロシラン

PDMCS : フェニルジメチルクロロシラン

TFMDMS : (トリフルオロメチル) ジメチルクロロシラン

DMDCS : ジメチルジクロロシラン

MTCS : メチルトリクロロシラン

VTCS : ビニルトリクロロシラン

【0049】実施例 25 シトクロム c (分子量 12400) 0.3 重量部、 β -アミラーゼ (分子量 300000) 0.3 重量部、NaCl 2.9 重量部をイオン交換水 96.5 重量部に溶解させ、タンパク質混合水溶液を得た。実施例 1~24、比較例 1、2 で製作したガラス多孔質膜 7 本を束にして、給液口と排液口を有するアクリル樹脂製のモジュールにエポキシ系接着剤を用いてポッティングして、有効面積 100 cm² の分離装置を製作し、このタンパク質混合水溶液を供給液として、濾過実験をおこなった。濾

過条件は、濾過圧力 200 mmHg、原液流速 400 ml/分、温度 25℃ で原液が 90% 透過するまで濾過をおこなった。また濾過前の原液液量を 2 リットルとした。シトクロム c、 β -アミラーゼの濃度は GPC により UV 検出器を用いて測定した。結果を表 4 に示した。

【0050】濾過実験のタンパク質の透過率、透過液量、ガラス多孔質膜への吸着率は次のように算出した。

【0051】タンパク質の透過率 R :

【0052】

【数 1】

$$R = \frac{\text{濾過後の透過側のタンパク質の重量}}{\text{濾過前の原液のタンパク質の重量}} \times 100 (\%)$$

【0053】透過流束 (ml/hr・m²) : 透過する液を捕集し、単位膜面積および単位時間あたりの透過液の重量で表したものである。

【0054】タンパク質の吸着率 A :

【0055】

【数 2】

$$A = \frac{\text{濾過前の原液のタンパク質の重量} - (\text{濾過後の原液と透過側のタンパク質の重量の和})}{\text{濾過前の原液のタンパク質の重量}} \times 100 (\%)$$

【0056】

【表 4】

表 4

ガラス多孔質膜	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)	透過率		透過流束 (ml/hr・m ²)	吸着率	
		シトクロム c (%)	β-アミラーゼ (%)		シトクロム c (%)	β-アミラーゼ (%)
実施例 1	1. 2 0	9 7	0. 3	1 1 8	0. 3	0. 4
" 2	1. 2 1	9 7	0. 3	1 1 9	0. 3	0. 4
" 3	1. 3 2	9 7	0. 3	1 2 6	0. 3	0. 4
" 4	0. 8 9	9 5	0. 3	1 0 6	0. 5	0. 7
" 5	1. 0 1	9 6	0. 3	1 1 1	0. 4	0. 5
" 6	1. 0 3	9 6	0. 3	1 1 3	0. 4	0. 5
" 7	1. 0 8	9 6	0. 3	1 1 5	0. 4	0. 6
" 8	0. 8 0	9 5	0. 3	1 0 5	0. 5	0. 7
" 9	1. 3 3	9 7	0. 3	1 2 6	0. 3	0. 4
" 1 0	1. 2 3	9 7	0. 3	1 2 0	0. 3	0. 4
" 1 1	1. 1 8	9 6	0. 3	1 1 6	0. 4	0. 6
" 1 2	1. 2 5	9 7	0. 3	1 2 0	0. 3	0. 4
" 1 3	1. 0 6	9 6	0. 3	1 1 4	0. 4	0. 5
" 1 4	1. 1 0	9 6	0. 3	1 1 5	0. 4	0. 5
" 1 5	1. 1 2	9 6	0. 3	1 1 6	0. 4	0. 6
" 1 6	1. 0 8	9 6	0. 3	1 1 5	0. 4	0. 5
" 1 7	1. 1 8	9 6	0. 3	1 1 7	0. 4	0. 5
" 1 8	1. 3 2	9 7	0. 3	1 2 4	0. 3	0. 4
" 1 9	1. 1 0	9 6	0. 3	1 1 6	0. 4	0. 5
" 2 0	1. 1 2	9 6	0. 3	1 1 6	0. 4	0. 5
" 2 1	1. 2 5	9 7	0. 3	1 2 2	0. 3	0. 4
" 2 2	1. 1 1	9 6	0. 3	1 1 5	0. 4	0. 5
" 2 3	1. 1 5	9 6	0. 3	1 1 5	0. 4	0. 5
" 2 4	1. 1 3	9 6	0. 3	1 1 4	0. 4	0. 5
比較例 1	0. 1 2	7 8	0. 6	3 2	9. 3	1 1. 5
" 2	0. 0 0	5 8	0. 8	1 6	2 8. 8	3 2. 2

【0057】実施例 2 6

4-ビニルピリジンをアニオン重合することによって、分子量がそれぞれ10000、130000の単分散ポリ(4-ビニルピリジン)を得た。それらのポリ(4-ビニルピリジン)をCH₃Iで4級化し、さらにC I⁻型イオン交換樹脂によってC I⁻型に変換することによって、ポリ(4-ビニルピリジニウムメチルクロライド)を得た。得られたポリマーは単分散性が保たれており、分子量はそれぞれ11000、135000であった。以下それぞれをPVPMC(11000)、PVPMC(135000)と略す。

【0058】次にPVPMC(11000)0.3重量部、PVPMC(135000)0.3重量部、NaCl2.9重量部をイオン交換水96.5重量部に溶解させ、PVPMC混合水溶液を得た。実施例1~24、比較例1、2で製作したガラス多孔質膜7本を束にして、

$$R = \frac{\text{濾過後の透過側のPVPMCの重量}}{\text{濾過前の原液のPVPMCの重量}} \times 100 (\%)$$

【0062】透過流束(ml/hr・m²)：透過する液を捕集し、単位膜面積および単位時間あたりの透過液の重量で表したものである。

$$A = \frac{\text{濾過前の原液のPVPMCの重量} - (\text{濾過後の原液と透過側のPVPMCの重量の和})}{\text{濾過前の原液のPVPMCの重量}} \times 100 (\%)$$

給液口と排液口を有するアクリル樹脂製のモジュールにエポキシ系接着剤を用いてポッティングして、有効面積100cm²の分離装置を製作し、このPVPMC混合水溶液を供給液として、濾過実験をおこなった。濾過条件は、濾過圧力20.0mmHg、原液流速4.00ml/分、温度25℃で原液が90%透過するまで濾過をおこなった。また濾過前の原液量を2リットルとした。PVPMC(11000)、PVPMC(135000)の濃度はGPCによりUV検出器を用いて測定した。結果を表5に示した。

【0059】濾過実験のPVPMCの透過率、透過液量、ガラス多孔質膜への吸着率は次のように算出した。

【0060】PVPMCの透過率R：

【0061】

【数3】

【0063】PVPMCの吸着率A：

【0064】

【数4】

【0065】

【表5】

表 5

ガラス多孔質膜	シリル化剤残基の濃度 (mg/m ²)	透過率		透過流速 (ml/hr・m ²)	吸着率	
		PVPMC (11000) (%)	PVPMC (135000) (%)		PVPMC (11000) (%)	PVPMC (135000) (%)
実施例 1	1.20	99	0.6	133	0.1	0.2
" 2	1.21	99	0.6	130	0.1	0.2
" 3	1.32	99	0.6	137	0.1	0.2
" 4	0.89	97	0.6	115	0.4	0.6
" 5	1.01	98	0.6	124	0.3	0.4
" 6	1.03	98	0.6	125	0.3	0.4
" 7	1.08	98	0.6	128	0.3	0.4
" 8	0.80	97	0.6	113	0.4	0.6
" 9	1.33	99	0.6	138	0.1	0.2
" 10	1.23	99	0.6	131	0.1	0.2
" 11	1.18	98	0.6	128	0.2	0.3
" 12	1.25	99	0.6	135	0.1	0.2
" 13	1.06	98	0.6	122	0.3	0.5
" 14	1.10	98	0.6	124	0.2	0.3
" 15	1.12	98	0.6	125	0.2	0.3
" 16	1.08	98	0.6	122	0.3	0.4
" 17	1.18	98	0.6	129	0.2	0.3
" 18	1.32	99	0.6	136	0.1	0.2
" 19	1.10	98	0.6	129	0.3	0.4
" 20	1.12	98	0.6	128	0.2	0.3
" 21	1.25	99	0.6	132	0.1	0.2
" 22	1.11	98	0.6	123	0.2	0.3
" 23	1.15	98	0.6	125	0.2	0.3
" 24	1.13	98	0.6	124	0.2	0.3
比較例 1	0.12	80	1.0	40	8.5	10.2
" 2	0.00	60	1.8	21	26.6	30.5

【0066】実施例 27

SiO₂ 68.0%、B₂O₃ 19.0%、Na₂O 8.0%、Al₂O₃ 5.0%の成分からなる基礎ガラスより内径3mm、肉厚0.5mmの中空ガラス管を製作し、これを加熱処理して分相させた後、2規定の塩酸に70℃で8時間浸漬して、水洗後乾燥し、中空のガラス多孔質管（以下、ガラス多孔質膜Bと呼ぶ）を得た。ガラス多孔質膜Bを水銀ポロシメーターで測定したところ、孔径30オングストローム、細孔容積0.520cm³/g、比表面積83m²/gであり、細孔分布は極めて狭いものであった。

【0067】ガラス多孔質膜Bを実施例1と同様の操作によってシリル化剤処理した。このガラス多孔質膜を水銀ポロシメーターで測定したところ、孔径30オングストローム、細孔容積0.510cm³、比表面積81m²/gであり、細孔分布は極めて狭いものであった。このガラス多孔質膜の元素分析をおこなったところ、C 4.48%、H 1.12%であった。この元素分析の炭素

の割合と比表面積からシリル化剤残基の濃度を計算すると1.21mg/m²となった。

【0068】実施例 28～34

ガラス多孔質膜Bと接触させる塩基性物質の種類と濃度、反応温度、反応時間のみを代えて、その他は実施例1と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃度を測定した。結果を表6に示した。

【0069】比較例 3

ガラス多孔質膜Bを実施例1のようにNaOHと接触させることなく、その他は実施例1と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃度を測定した。シリル化剤残基の濃度は0.12mg/m²であった。

【0070】比較例 4

ガラス多孔質膜Bを処理することなく、シリル化剤残基の濃度を測定した。シリル化剤残基の濃度は0.00mg/m²であった。

【0071】

【表6】

表 6

	塩基性物質		反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)
	種類	濃度 (規定)			
実施例 27	NaOH	2	80	5	1.21
" 28	KOH	3	80	8	1.22
" 29	NaOH	5	100	12	1.33
" 30	Ca(OH) ₂	1	100	12	0.88
" 31	Na ₂ CO ₃	5	100	12	1.00
" 32	TMAH	2	80	8	1.05
" 33	TEAH	2	80	5	1.07
" 34	酢酸ナトリウム	3	100	24	0.82
比較例 3	—	—	—	—	0.12

TMAH: テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド

TEAH: テトラエチルアンモニウムヒドロキサイド

【0072】実施例 35～41

ガラス多孔質膜 B と接触させるアミンの種類とアミン水溶液の濃度、反応温度、反応時間のみを代えて、その他は実施例 9 と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残

基の濃度を測定した。結果を表 7 に示した。

【0073】

【表 7】

表 7

	アミン類		反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)
	種類	濃度 (wt %)			
実施例 35	NH ₃	25	40	10	1.32
" 36	NH ₃	10	40	10	1.23
" 37	メチルアミン	10	40	10	1.18
" 38	TMA	10	40	10	1.26
" 39	ピロリジン	5	50	12	1.07
" 40	ピリジン	3	80	24	1.11
" 41	EDA	8	80	24	1.10

TMA: トリメチルアミン

EDA: エチレンジアミン

【0074】実施例 42～50

ガラス多孔質膜 B と接触させるシリル化剤の種類と濃度、反応温度、反応時間のみを代えて、その他は実施例 16 と全く同様の操作をおこない、シリル化剤残基の濃

度を測定した。結果を表 8 に示した。

【0075】

【表 8】

表 8

	シリル化剤		反応温度 (℃)	反応時間 (時間)	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)
	種類	濃度 (wt %)			
実施例 29	TMCS	10	55	72	1.33
" 42	TMBs	10	55	72	1.07
" 43	TMBs	10	75	96	1.18
" 44	HMDs	10	100	72	1.33
" 45	EDMCS	10	75	72	1.10
" 46	PDMCS	10	75	72	1.13
" 47	TFMDMS	5	55	72	1.28
" 48	DMDCS	3	70	72	1.11
" 49	MTCs	3	55	72	1.15
" 50	VTCS	3	55	72	1.13

TMCS : トリメチルクロロシラン

TMBs : トリメチルプロモシラン

HMDs : ヘキサメチルジシラザン

EDMCS : エチルジメチルクロロシラン

PDMCS : フェニルジメチルクロロシラン

TFMDMS : (トリフルオロメチル) ジメチルクロロシラン

DMDCS : ジメチルジクロロシラン

MTCs : メチルトリクロロシラン

VTCS : ビニルトリクロロシラン

【0076】実施例 51

実施例 27～50、比較例 3、4 で製作したガラス多孔質膜 7 本を束にして、給液口と排液口を有するアクリル樹脂製のモジュールにエポキシ系接着剤を用いてポッティングして、有効面積 100 cm² の分離装置を製作した。

【0077】次にこの分離装置を用いて 50 重量% エタノール水溶液のパーバレーションをおこなった。実験は、原液を 60℃ でガラス多孔質膜の内部に供給し、ガラス多孔質膜の外側を真空ポンプで 2 mmHg に保ち、ガラス多孔質膜を透過したエタノールあるいは水の蒸気をトラップ管で捕集することによっておこなった。トラップ管は液体窒素で冷却した。パーバレーションにおける透過流速と分離係数は次のように算出した。

【0078】透過流速 (g/hr・m²) : 透過側ガス

を捕集し、単位膜面積および単位時間あたりの透過液の重量で表したものである。

【0079】分離係数 α :

【0080】

【数 5】

$$\alpha = \frac{P(\text{エタノール}) / P(\text{水})}{F(\text{エタノール}) / F(\text{水})}$$

【0081】式中の F (水) と F (エタノール) は、それぞれ供給液のエタノールの重量分率と水の重量分率を、また P (エタノール) と P (水) は、それぞれ透過液のエタノールの重量分率と水の重量分率を示す。結果を 9 に示した。

【0082】

【表 9】

表 9

ガラス多孔質 膜	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)	透過流束 (g/hr・m ²)	エタノールの 選択透過性 α
実施例 27	1. 21	142	12
" 28	1. 22	144	12
" 29	1. 33	158	15
" 30	0. 88	123	10
" 31	1. 00	133	11
" 32	1. 05	135	11
" 33	1. 07	137	11
" 34	0. 82	120	10
" 35	1. 32	159	16
" 36	1. 23	142	12
" 37	1. 18	139	12
" 38	1. 26	148	13
" 39	1. 07	135	11
" 40	1. 11	139	11
" 41	1. 10	138	12
" 42	1. 07	137	11
" 43	1. 18	140	12
" 44	1. 33	156	15
" 45	1. 10	139	12
" 46	1. 13	140	12
" 47	1. 26	145	16
" 48	1. 11	138	12
" 49	1. 15	140	12
" 50	1. 13	139	12
比較例 3	0. 12	88	1. 3
" 4	0. 00	8000	1. 0

【0083】実施例 52

実施例 27～50、比較例 3、4 で製作したガラス多孔質膜 7 本を束にして、給液口と排液口を有するアクリル樹脂製のモジュールにエポキシ系接着剤を用いてポッティングして、有効面積 100 cm² の分離装置を製作した。

【0084】次にこの分離装置を用いて実施例 51 と同様の操作で 50 重量% イソプロピルアルコール (IPA) 水溶液のパーバレーションをおこなった。パーバレーションにおける透過流束と分離係数は次のように算出した。

【0085】透過流束 (g/hr・m²) : 透過側ガスを捕集し、単位膜面積および単位時間あたりの透過液の

重量で表したものである。

【0086】分離係数 α :

【0087】

【数 6】

$$\alpha = \frac{P(\text{IPA}) / P(\text{水})}{F(\text{IPA}) / F(\text{水})}$$

【0088】式中の F (水) と F (IPA) は、それぞれ供給液の IPA の重量分率と水の重量分率を、また P (IPA) と P (水) は、それぞれ透過液の IPA の重量分率と水の重量分率を示す。結果を表 10 に示した。

【0089】

【表 10】

表 10

ガラス多孔質 膜	シリル化剤 残基の濃度 (mg/m ²)	透過流速 (g/hr・m ²)	I P A の 選択透過性 α
実施例 27	1. 21	132	12
" 28	1. 22	134	13
" 29	1. 33	147	15
" 30	0. 88	114	9
" 31	1. 00	123	10
" 32	1. 05	125	10
" 33	1. 07	126	11
" 34	0. 82	110	9
" 35	1. 32	148	15
" 36	1. 23	130	12
" 37	1. 18	129	11
" 38	1. 26	137	12
" 39	1. 07	125	11
" 40	1. 11	129	10
" 41	1. 10	126	11
" 42	1. 07	125	10
" 43	1. 18	130	12
" 44	1. 33	145	15
" 45	1. 10	128	11
" 46	1. 13	130	12
" 47	1. 26	134	16
" 48	1. 11	129	11
" 49	1. 15	128	12
" 50	1. 13	128	11
比較例 3	0. 12	78	1. 2
" 4	0. 00	7800	1. 0

10/10/2020

10/10/2020

10/10/2020

10/10/2020

10/10/2020

10/10/2020

10/10/2020